

К.С.Ибишев¹, Б.Ш.Сәрсембаев²

¹Ж.Н.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды;

²Қазтұтынуодағы Қарағанды экономикалық университеті
(E-mail: bolat_s@mail.ru)

Жоғары вольтты импульстық разрядты қолдану арқылы құрамында теллура-ионы бар электролиттен наномөлшерлі теллур ұнтағын электрохимиялық синтездеу

Электролизді жоғары вольтты импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы теллура-ион катодтық сипатының заңдылықтары тәжірибені көп факторлы жоспарлау әдісімен зерттелді. Алғаш рет жоғары вольтты импульстық разрядпен әсер ету режимінде көпзарядты теллур анионы элементтік күйге дейін электрохимиялық тотықсызданып ток бойынша жоғары шығымдылықпен алынатындығы анықталды. Процесс бөлме температурасында бір сатыда өтеді. Алынған элементтік теллурдың ұнтағының өлшемі 41-ден 88 нм дейінгі аралығында.

Кілт сөздер: жоғары вольтты разряд, электролиттік ұяшық, анод-катод, теллура-ион, ток бойынша шығымдылығы.

Ғылым мен техниканың дамуына байланысты, арнайы берілген қасиеттері бар элементтер мен олардың қосылыстарын өндіріп алудың маңыздылығы арта түсуде. Мұндай материалдарға әр түрлі салаларда қолданылатын, бірқатар өзіндік қасиеттері бар теллурды да жатқызуға болады.

Соңғы жылдары теллурды қолдану саласы айтарлықтай кеңуде, атап айтар болсақ: космостық техника, автоматика, электроника, металлургия, жартылай өткізгіштік техника, нанотехнология және т.б.

Теллурды алудың перспективалық әдістерінің біріне электрохимиялық әдістерді жатқызуға болады, бірақ теллурдың анионы (теллура-ион) құрылысының ерекшелігіне байланысты электрохимиялық «қиын тотықсызданатын» иондарға жатады.

Аталған анионның құрылымы октаэдрлік (TeO_4^{2-}) болғандықтан, ол жоғарғы зарядты анионға жатады, сондықтан катодтық поляризацияланған электродтың қос қабатына ене алмайды [1].

Міне, осы себептен, теллура-ионын катодтық тотықсыздандыру процесін қарқындату мақсатында тұрақты токты электролиз бен жоғары вольтты импульстық разрядты қосарластыра жүргізетін жаңа әдіс ұсынылады.

Зерттеу жұмыстарын өзіміз дайындаған зертханалық қондырғыда жүргіздік. Қондырғының сыртқы түрі 1-суретте көрсетілген.



1-сурет. Қондырғының сыртқы бейнесі

Тәжірибелерді жүргізу үшін алты факторлы эксперимент жоспарын қолдандық. Оған сәйкес ток тығыздығын, электролиттегі теллур-ионының концентрациясын, күкірт қышқылының концентра-

циясын, сондай-ақ разрядтық қондырғының электродтарындағы кернеуді және уақытты өзгерту арқылы әр түрлі тәжірибелер жүргізілді. Жоспардағы (X_6) факторының орны бос қалды (ваканттық фактор).

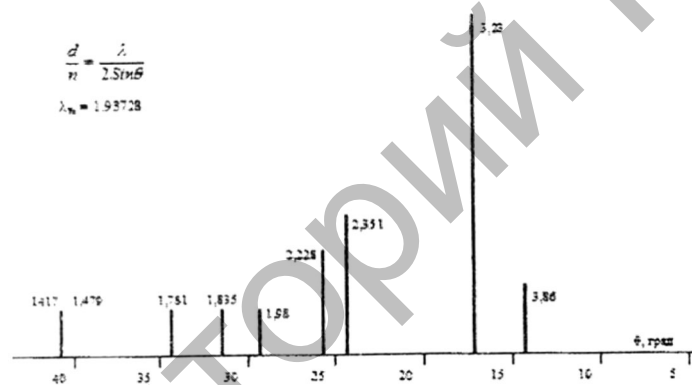
Бақыланатын көрсеткіш ретінде элементтік теллурдың ток бойынша шығымдылығы алынды ($W, \%$).

Электролиз аяқталғаннан соң катодтық тұнбаны жуып, кептіргеннен кейін оған рентгенфазалық талдау жүргізу арқылы идентификация жасадық, ал фильтраттан қалған теллурды анықтап, одан кейін элементтік теллурдың ток бойынша шығымдылығын есептедік. Көп факторлы жоспарды қолдану арқылы алынған тәжірибелік мәліметтерді [2, 3] жұмыстарда көрсетілген әдістеме арқылы өңдеуге болады.

Факторлардың деңгейлері үйлесімділігінің қайталанбаушылығы қажетті мәліметтерді алу мақсатында жүргізілетін тәжірибелерді өңдеуде қолданылатын басты қасиет болып табылады. Мұндай өңдеудің мәні тәжірибелік мәліметтерді факторлардың деңгейі бойынша топтастыру болып табылады. Бұл жағдайда сұрыптау жасалып отырған бір фактордың деңгейінен басқа, әрбір тандалған барлық деңгейдегі факторлар тек қана бір рет кездеседі.

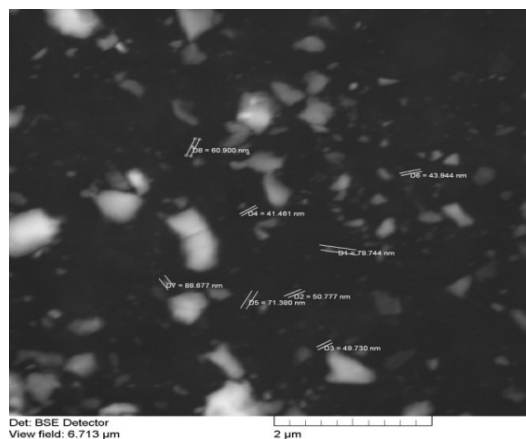
Өңдеудің келесі сатысында тандалған сұрыптаулардың орташа арифметикалық мәнін есептейміз. Одан кейін зерттеліп отырған факторлардың алынған жеке тәуелділіктері математикалық теңдеумен сипатталады.

Теллурдың рентгенограммасына Те 4-0455 американдық картотека бойынша идентификация жасадық (2-сур.).



2-сурет. Элементтік теллурдың штрихрентгенограммасы

Алынған элементтік теллурдың өлшемі «TESCAN» маркалы электрондық микроскоптың көмегімен анықталды. 3-суреттен көріп отырғанымыздай, алынған элементтік теллурдың өлшемі 41–88 нм аралығында болады екен.



3-сурет. Элементтік теллурдың өлшемдері

Жеке тәуелділіктерді біріктіру және статистикалық көпфакторлық тәуелділіктерді сипаттау М.М.Протодяконов ұсынған теңдеу арқылы жүргізілді [4].

$$Y_n = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}}, \tag{1}$$

мұнда Y_n — жалпы қорытынды функция; Y_i — жеке функция; $\prod_{i=1}^n$ — барлық жеке функциялардың көбейтіндісі; Y_{cp} — барлық есепке алынған жалпы қорытынды функцияның мәнінен бір санға кіші жеке функция; n — жеке функциялар саны.

С.В.Беляев өзінің мақаласында жеке тәуелділікті табудың басқаша әдісін ұсынады [5]. Тек бұның айырмашылығы нүктелік жеке тәуелділіктер және жалпы орта шамасы тәжірибе нәтижелерінің орташа геометриялық мәнін есептеу арқылы алынады.

Бұл әдіс бойынша зерттеу нәтижелерін өңдеу мына іздеп отырған қорытындылаушы теңдеуді алуға мүмкіндік береді:

$$Y = Y_{cp}^{1-n} \prod_{i=1}^n Y_i. \tag{2}$$

Егер теңдеудің екі жағын (1) логарифм десек, мына төмендегідей жеке функциялардың логарифмдерінің қосындысы ретіндегі қорытындылаушы теңдеуді аламыз:

$$\ln Y = (1 - k) \ln Y_{cp} + \sum_{i=1}^k \ln Y_i. \tag{3}$$

Бұл теңдеу тәжірибе нәтижелерін орташа арифметикалық есептеу арқылы алынған теңдеуге (4) сәйкес келеді:

$$Y = (1 - k) Y_{cp} + \sum_{i=1}^k Y_i. \tag{4}$$

Өзіміздің зерттеу тәжірибелеріміздің мәліметтерін өңдеуді орташа геометриялық сұрыптауды есептеу арқылы жүргіздік.

Тәжірибе шарттары, нәтижелері (W_3) және есебі (W_T) төмендегі кестеде көрсетілген.

К е с т е

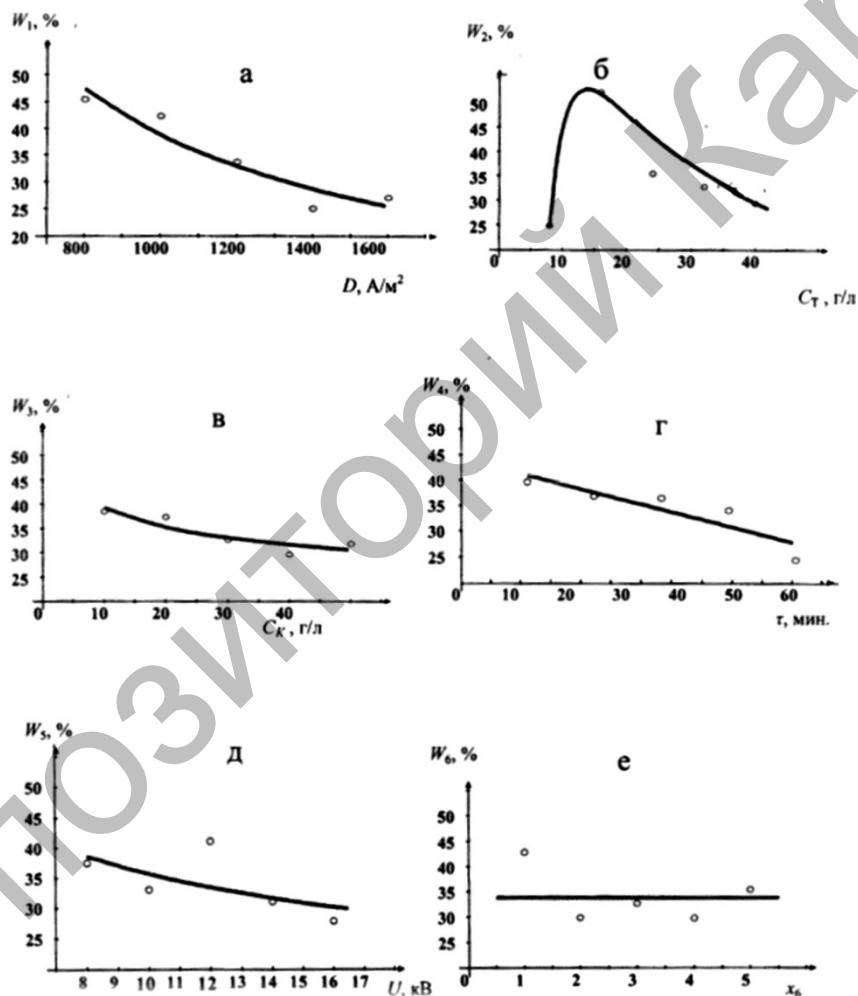
Тәжірибе жоспары*

№	$aD, A/m^2$	$C_{Te}, г/л$	$C_{K}, г/л$	$t_{л}, мин$	$U, крВ$	X_{B6}	$W_{a3}, \%$	$W_{z3}, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	800	8	10	12	8	1	62,25	55,17
2	800	24	30	36	12	3	58,47	58,17
3	800	16	20	24	10	2	72,75	83,40
4	800	40	50	60	16	5	23,15	27,00
5	800	32	40	48	14	4	31,49	39,06
6	1200	8	30	24	16	4	18,93	23,22
7	1200	24	20	60	14	1	32,77	32,87
8	1200	16	50	48	8	3	52,94	46,95
9	1200	40	40	12	12	2	32,55	31,86
10	1200	32	10	36	10	5	41,25	42,04
11	1000	8	20	48	12	5	43,83	26,56
12	1000	24	50	12	10	4	42,03	56,01
13	1000	16	40	36	16	1	64,48	49,56
14	1000	40	10	24	14	3	40,73	40,50
15	1000	32	30	60	8	2	28,12	36,42
16	1600	8	50	36	14	2	16,46	15,84
17	1600	24	40	24	8	5	31,65	37,84
18	1600	16	10	60	12	4	36,72	36,02
19	1600	40	30	48	10	1	28,51	20,78
20	1600	32	20	12	16	3	27,15	29,46

№	$aD, \text{A}/\text{M}^2$	$C_{\text{Te}}, \text{г}/\text{л}$	$C_{\text{K}}, \text{г}/\text{л}$	$t_{\text{л}}, \text{мин}$	$U, \text{кВ}$	X_{B_6}	$W_{a_3}, \%$	$W_{3_1}, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
21	1400	8	40	60	10	3	11,00	16,80
22	1400	24	10	48	16	2	22,11	34,07
23	1400	16	30	12	14	5	42,10	47,97
24	1400	40	20	36	8	4	25,52	29,90
25	1400	32	50	24	12	1	38,48	29,30

*Ескерту. (W_{a_3}) және (W_{b_1}) — тәжірибелердің және есептеулердің нәтижелері; (W_p — ток бойынша шығымдылығы, %; $D_{\text{в}}, \text{A}/\text{M}^2$ — ток тығыздығы; $C_{\text{Te}}, \text{г}/\text{л}$ -ертіндідегі теллурад-ионның мөлшері; $C_{\text{K}}, \text{г}/\text{л}$ — ертіндідегі күкірт қышқылының мөлшері; t , мин — уақыт; U , кВ — разрядтық қондырғының электродтарындағы кернеу; X_6 — ваканттық фактор.

Тәжірибе нәтижелерінің орташа геометриялық мәнін есептеу арқылы теллурдың ток бойынша шығымдылығының әрбір зерттеліп отырған фактор бойынша нүктелік тәуелділіктері алынды. Ол тәуелділіктер төмендегі 4-суретте көрсетілген.



4-сурет. Ток бойынша шығымдылыққа (W_0) зерттелетін факторлардың жеке нүктелік тәуелділіктері

Алынған жеке тәуелділіктерді сипаттайтын алгебралық теңдеулер төменде көрсетілген:

$$\ln W_1 = 9,8545 - 8,9689 \cdot 10^{-1} \ln D; \tag{5}$$

$$\ln W_2 = 9,9877 - 2,0196 \ln C_{\text{Te}} + \ln (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{\text{Te}}); \tag{6}$$

$$\ln W_3 = 4,0291 - 1,5564 \cdot 10^{-1} \ln C_{\text{K}}; \tag{7}$$

$$\ln W_4 = \ln (44,2723 - 0,2769t); \tag{8}$$

$$\ln W_5 = 4,3938 - 3,5513 \cdot 10^{-1} \ln U. \tag{9}$$

Теңдеудің екі бөлігіндегі жеке тәуелділіктерді потенциалдау арқылы мына теңдеулерді алдық:

$$W_1 = 19043,86 D^{-0,89689}; \tag{10}$$

$$W_2 = 21757,19C_{Te}^{-2,0196} \cdot (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{Te}); \quad (11)$$

$$W_3 = 56,2103C_k^{-0,15564}, \quad (12)$$

$$W_4 = (44,2723 - 0,2769 \tau); \quad (13)$$

$$W_5 = 80,9474U^{-0,35513}. \quad (14)$$

Орташа геометриялық таңдауды есептеу арқылы алынған жиынтық теңдеу жеке функциялардың логарифмдарының қосындысы түрінде көрсетіледі. Сонда көпфакторлы теңдеу мына түрде болады:

$$\ln W = 14,1682 - 8,9689 \cdot 10^{-1} \ln D - 2,0196 \ln C_{Te} + \ln (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{Te}) - 1,5564 \cdot 10^{-1} \cdot \ln C_k + \ln (44,2723 - 0,2769 \tau) - 3,5513 \cdot 10^{-1} \ln U. \quad (15)$$

Потенциалдағаннан кейін мынандай теңдеу аламыз:

$$W = 1,4559 \cdot 10^6 D^{-0,89689} \cdot C_{Te}^{-2,0196} \cdot (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{Te}) \times C_k^{-0,15564} (44,2723 - 0,2769 \tau) \cdot U^{-0,35513}. \quad (16)$$

Алынған теңдеулердің барабарлығы сызықтық емес көптік корреляциялық коэффициенттерінің $R = 0,810$ мәні және $t_R = 10,32 > 2$ маңыздылығымен дәлелденді.

Қорытындылай келгенде, біз алты валентті теллур ионын жоғары вольтты импульстық разрядты қолдану арқылы электрохимиялық тотықсыздандыру мүмкіндігін зерттедік.

Нәтижесінде теллурат-ион наномөлшерлі элементтік теллурға дейін тотықсызданатындығы анықталды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. — Алма-Ата: Наука, 1989. — 170 с.
- 2 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. — Алма-Ата: Наука, 1977. — 37 с.
- 3 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — Алма-Ата: Наука, 1981. — 117 с.
- 4 Протоdjяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования эксперимента. — М.: Наука, 1970. — 76 с.
- 5 Беляев С.В. О взаимосвязи методов усреднения результатов математического планирования эксперимента с формой обобщения частных зависимостей // Вестн. АН КазССР. — 1986. — № 2. — С. 63–67.

К.С.Ибишев, Б.Ш.Сәрсембаев

Электрохимический синтез наноразмерных порошков теллура из электролитов, содержащих теллурат-ион, с применением высоковольтного импульсного разряда

По методике многофакторного планирования эксперимента изучены закономерности катодного поведения теллурат-иона при электролизе с одновременным воздействием на процесс высоковольтного импульсного разряда. Впервые установлено, что многозарядный анион теллура электрохимически восстанавливается до элементарного состояния в режиме высоковольтного импульсного разряда с высоким выходом по току. Процесс протекает в одну стадию и при комнатной температуре. Размер полученного порошка элементарного теллура колеблется в интервале от 41 до 88 нм.

K.S.Ibishev, B.Sh.Sarsembaev

Electrochemical synthesis of nanosized powders of tellurium from electrolytes containing tellurium ions by using a highvoltage pulse discharge

By the method of multifactor planning of experiment the laws of behavior of tellurate ions at the cathode were studied under electrolysis with simultaneous exposure on the process a highvoltage pulse discharge. For the first time it was established that multiply charged anion of tellurium electrochemically reduced to elemental state in the regime of high-voltage pulse discharge with high current output. The process takes place in one step at room temperature. Size of obtained elemental tellurium powder ranges from 41–88 nm.

References

- 1 Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. *Electrochemistry of Selenium, Tellurium and Polonium*, Alma-Ata: Nauka, 1989, p. 170.
- 2 Malyshev V.P. *Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment*, Alma-Ata: Nauka, 1977, p. 37.
- 3 Malyshev V.P. *Probabilistic and deterministic planning of experiments*, Alma-Ata: Nauka, 1981, p. 117.
- 4 Protodyakonov M.M., Teder R.I. *The method of rational planning of experiment*, Moscow: Nauka, 1970, 76 p.
- 5 Belyaev S.V. *Bull. of AS KazSSR*, 1986, 2, p. 63–67.

Репозиторий Қарғу